

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Bernard BUGNET, Jacques DONIAT and Robert ROUGET

Serial No: Not Yet Assigned

Filed: On even date herewith

For: **DEVICE FOR ACTIVATING CONDUCTIVITY IN POROUS STRUCTURES**

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

A formal claim for the benefit of priority of the filing date of April 10, 1998 of prior French Patent Application No. 98.04547, referred to in the Declaration and Power of Attorney document as required by 37 C.F.R. 1.63, is hereby requested for the above-identified application.

A certified copy of the priority document is being submitted herewith.

Acknowledgment of this Claim of Priority and the receipt of the certified copy of the priority document by the Examiner and/or the Office in the next official communication mailed from the U.S. Patent and Trademark Office, is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Bernard BUGNET, Jacques DONIAT
and Robert ROUGET

Date: October 10, 2000

HENDERSON & STURM LLP
206 Sixth Avenue, Suite 1213
Des Moines, Iowa 50309-4076
Telephone: (515) 288-9859
Telefax: (515) 288-4860

By:

Curtis A. Bell
Curtis A. Bell
Reg. No. 36,742

EXPRESS MAIL CERTIFICATE

No. EL517260025 US

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the U.S. Postal Service using "Express Mail-Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 and addressed to the Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231 on 10-10-2000

Kevin Conrad



JC916 U.S. PTO
09/685780
10/10/00

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **20 SEP. 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

S C P S

9804547

SOCIÉTÉ DE CONSEIL ET DE PROSPECTIVE SCIENTIFIQUE

85-93 Boulevard Alsace-Lorraine - 93110 ROSNY-SOUS-BOIS - FRANCE

☎ : 01 48 54 56 36 Fax : 01 48 54 54 62

DESIGNATION D'INVENTEURS

Titre de la demande de brevet

**DISPOSITIF D'ACTIVATION CONDUCTRICE
POUR STRUCTURES POREUSES**

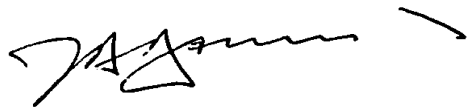
Monsieur Bernard BUGNET, demeurant 13 avenue Charles Vanel,
94420 Le Plessis Tréville

Monsieur Jacques DONIAT, demeurant 1 boulevard de la Libération, 94300 Vincennes

Monsieur Robert ROUGET, demeurant 130 boulevard Murat, 75016 Paris

Fait à Rosny-sous-Bois,

Le 9 avril 1998



Jacques DONIAT
Président du Directoire

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
14, 15			R.M.	09/4/99	19 AVR. 1999 C T

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

Dispositif d'activation conductrice pour structures poreuses.

L'invention concerne, dans sa forme générale, le domaine du traitement de structures poreuses afin de les rendre électriquement conductrices.

5 L'invention est plus particulièrement relative au domaine de la préparation de structures complexes à haute porosité, éventuellement métallisées ou métalliques pour application à titre d'électrodes pour électrolyse d'effluents liquides, de détecteur et piège de molécules organiques ou biologiques, de supports d'électrodes pour générateurs électrochimiques, de supports de catalyse, de media filtrants, d'isolants phoniques, de structures de protection électromagnétique et nucléaire, et
10 antistatiques, d'échangeurs thermiques, ou autres.

Les structures selon l'invention sont de types mousse, feutre ou tissé à haut niveau de porosité ouverte, offrant l'aspect d'un réseau dense de fibres ou mailles à ossature tridimensionnelle, définissant une pluralité d'espaces ouverts en communication les uns avec les autres et avec l'extérieur des structures.

15 Les mousses sont des structures alvéolaires réticulées de grande porosité (supérieure à 80%, et pouvant atteindre environ 98%) et à porosité ouverte par désoperculation, dans lesquelles les mailles du réseau communiquent entre elles en totalité, ou pour le moins dans des proportions importantes.

20 Les feutres sont des enchevêtrement aléatoires de fibres non tissées (cependant pour l'essentiel d'entre elles positionnées sensiblement dans le plan de la « nappe » constituée), définissant entre elles des espaces inter-fibres de formes et dimensions variables, communiquant entre eux. Leurs fibres peuvent être ou non collées par un agent liant.

25 Les tissés sont des structures constituées par assemblage de fils ou fibres textiles entrelacés, soit tissés soit tricotés. Ils peuvent se présenter sous la forme de structures épaisses et complexes, notamment lorsqu'ils sont constitués de deux faces tissées externes reliées par tricotage de fils qui les maintiennent espacées et interconnectées à la fois, comme par exemple celles que permettent de réaliser les métiers à tisser de type Raschel.

30 Ces diverses structures poreuses complexes, que l'on peut destiner selon l'invention à être métallisées dans toute leur épaisseur, sur l'ensemble de leur surface développée, sans colmatage de leur porosité, peuvent être approvisionnées en divers matériaux de base.

35 Pour les mousses, il s'agit de matières organiques ou minérales, naturelles ou synthétiques, et en particulier de polymères tels que du polyamide, du polyuréthane (polyester ou polyéther), ou du polypropylène.

Pour les feutres et tissés, il s'agit également de matières organiques ou minérales, telles que les polymères précédemment cités, des fibres de verre, de roche ou de carbone, ou des fibres naturelles telles que coton, laine ou similaire.

Divers procédés d'activation, rendant possible la métallisation galvanique de telles structures ont déjà été proposées, parmi lesquelles :

- 5 • dépôt chimique de métal, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques,
- dépôt de particules de carbone ou graphite, notamment sous forme de laque ou peinture conductrice, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques,
- dépôt métallique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique, diffusion gazeuse ou dépôt ionique, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques,
- 10 • dépôt par décomposition thermique d'un sel ou composé métallique en phase vapeur,
- dépôt chimique de polymère conducteur, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques de métal.

15 Dans tous les cas où l'on entend procéder à un ou plusieurs dépôts électrochimiques, il convient préalablement de rendre électriquement conductrice, la surface que l'on veut métalliser par voie galvanique. C'est la fonction de l'étape « d'activation conductrice » qui apparaît dans la plupart des procédés cités (dépôt chimique de métal ou de polymères, dépôt de particules de carbone, dépôt sous vide).

20 Les procédés d'activation décrits ci-dessus en vue de la réalisation ultérieure d'un ou plusieurs dépôts électrolytiques, et mis en œuvre industriellement jusqu'à ce jour, n'ont été appliqués aux structures poreuses complexes, que pour un traitement sous la forme de feuilles (ou bandes) d'épaisseurs réduites (de l'ordre du millimètre), qui devaient être transportées et défilier à travers une ou plusieurs cuves de traitement (bains chimiques, bains de laque de carbone, enceintes de dépôt sous vide). Cela a

25 constitué une des limitations majeures de ces procédés, tant d'un point de vue technique qu'économique.

30 Ce sont donc toujours des structures poreuses complexes en couche fine (feuilles ou bandes) qui ont été activées dans l'industrie. A l'exception des procédés de dépôt chimique, ces couches fines sont limitées à des épaisseurs de l'ordre du millimètre ou de quelques millimètres, selon la porosité du produit traité, la dimension de ses pores ou interstices, et le pouvoir de pénétration du procédé d'activation.

35 Ainsi, des mousses de qualité dite « 100 ppI » (100 pores par inch linéaire), c'est à dire présentant environ 40 pores par centimètre linéaire en surface, ne peuvent être activées industriellement de manière satisfaisante qu'en épaisseurs inférieures à environ 5 millimètres par les dépôts sous vide, en épaisseurs inférieures à environ 3 millimètres par dépôt de poudre de carbone ou graphite.

40 La demande de brevet français numéro 98.03375, intitulée "Structures poreuses complexes épaisses rendues électriquement conductrices, et procédé d'activation conductrice correspondant", a apporté, en matière de procédé d'activation conductrice, une évolution considérable. Il s'agit du premier procédé d'activation permettant

de traiter à travers tout leur volume des structures poreuses complètes pouvant se présenter en épaisseurs et formes variées, notamment sous forme de blocs ou rouleaux, sans opération de déroulement. Ceci constitue une véritable rupture par rapport à toutes les pratiques antérieures. Ce procédé adopte le principe du dépôt chimique de polymère conducteur.

On entend ici, et dans ce qui suit, par "rouleau" un cylindre formé par une bande enroulée de structure poreuse.

La présente invention a pour objet un type de dispositif conçu pour la mise en œuvre pratique du procédé décrit dans le document 98.03375 susmentionné.

Le dispositif selon l'invention est spécialement destiné au traitement de rouleaux et blocs de mousses réticulées, et de rouleaux de tissés et non tissés.

En application du procédé du document 98.03375, ce sont les solutions de traitement qui sont apportées au travers de la structure, et non plus celle-ci qui doit défilé successivement à travers chaque bain d'une chaîne traditionnelle au défilé.

Le traitement d'activation conductrice s'opère ainsi par imprégnation complète du rouleau ou bloc de structure poreuse à traiter, par les différentes solutions, injectées au sein de la masse de structure poreuse, et mises en œuvre pour réaliser :

- le pré-traitement de préparation de la structure poreuse, notamment par oxydation,
- le dépôt ou fixation de monomère,
- l'oxydation conduisant à la polymérisation et simultanément au dopage du monomère.

Les étapes intermédiaires d'égouttages, rinçages, séchages sont également réalisées à travers l'ensemble du rouleau (sans déroulage) ou du bloc.

L'enchaînement type des étapes de traitement à réaliser pour opérer l'activation est le suivant :

- a) pré-traitement préparatoire de surface de la structure de base,
- b) rinçage, éventuellement complété par égouttage et séchage,
- c) dépôt d'un monomère,
- d) égouttage,
- e) polymérisation du monomère, par oxydation-dopage, en un polymère électriquement conducteur,
- f) rinçage, et égouttage,
- g) séchage éventuel,

ces diverses étapes étant réalisées les unes après les autres à travers le volume entier de la structure à traiter.

Le pré-traitement préparatoire peut naturellement varier avec le matériau constitutif de la structure, la densité de celui-ci, le type de structure poreuse traitée, et la nature du monomère que l'on entend déposer.

Lorsque, par xempl , on souhaite réaliser l'activation conductrice au moyen de polypyrrole, sur mousse de polyuréthane, il est avantageux, avant d'effectuer le dépôt du monomère correspondant, le pyrrole, de faire subir à la structure un pré-traitement oxydant de la surface des mailles, que l'on peut comparer, dans son principe, au mordantage de teinture de l'industrie textile.

Pour la facilité de la description; on décrira dans ce qui suit le dispositif selon l'invention à partir de figures fournies à titre d'illustration de possibilités de réalisation dudit dispositif, sans que l'invention se trouve limitée ou restreinte d'une quelconque manière par les configurations proposées à titre d'exemples.

Ainsi, la Figure 1 présente-t-elle une vue partielle de profil d'un dispositif selon l'invention, où le réacteur apparaît en (1). La Figure 2 propose un schéma de plan d'implantation des divers composants principaux du dispositif, en une vue de dessus.

Selon la présente invention, l'installation de traitement est organisée autour d'un réacteur chimique (1) au sein duquel est introduite, par la porte (2), la structure poreuse que l'on veut rendre électriquement conductrice.

La structure à traiter se présente soit sous la forme d'un rouleau ou bobine réalisé par enroulage sur elle-même d'une bande de mousse réticulée, de feutre ou de tissé, soit sous la forme d'un bloc de mousse réticulée. Si la forme générale des rouleaux ou bobines est, traditionnellement, sensiblement cylindrique, les blocs peuvent présenter des formes variées, fonction notamment des formes que l'on souhaite obtenir après activation ou éventuellement après métallisation. Cependant, d'une manière courante, mais non limitative de l'invention, les blocs traités sont de forme sensiblement cylindrique. Le type prépondérant de mise en forme ultérieur est en effet la découpe du bloc en bandes d'épaisseurs variées, l'opération pouvant être aisément réalisée par pelage d'un bloc cylindrique que l'on fait tourner autour de son axe.

Qu'il s'agisse de blocs ou rouleaux (4), ceux-ci sont préparés de manière à présenter un axe central creux ou moyeu les traversant de part en part, par lequel on introduit un mandrin (3), partie intégrante du réacteur.

Ce mandrin, amovible ou non, qui est perforé de trous (5) sur la partie de sa surface destinée à se trouver au contact du bloc ou rouleau de structure poreuse, remplit ou peut remplir plusieurs fonctions dans le dispositif de traitement :

- mode de fixation du rouleau ou bloc dans le réacteur,
- axe-support de mise en rotation du bloc ou rouleau,
- voie d'injection des solutions de traitement ,
- voie d'aspiration des solutions de traitement.

Les rouleaux ou blocs de structure poreuse à activer sont introduits dans le réacteur autour du mandrin, comme cela apparaît en Figure 1. Ils peuvent être maintenus de manière complémentaire par un panier (6) placé autour du bloc ou

rouleau et en adoptant sensiblement la forme extérieure, ainsi que par des flasques (7), lesquelles solidarissent également entre eux le panier (6) et le mandrin (3).

5 Dans le cas de rouleaux ou blocs cylindriques, le panier (6) se présentera lui-même sous la forme d'un cylindre ou tube creux, au sein duquel est placée la structure poreuse (4) à traiter, emmanchée sur le mandrin. Le panier (6) est avantageusement constitué par une plaque perforée, un déployé, ou un grillage. Les flasques (7) d'extrémités du panier (6) peuvent se présenter sous forme perforée, mais également être pleines.

10 Le mandrin (3) est relié, par au moins l'une de ses extrémités, à un axe creux (8) par lequel les solutions de traitement seront amenées à circuler sous l'effet d'une pompe (9) d'injection et/ou d'aspiration. Cette pompe relie l'axe (8) et le mandrin (3) à des canalisations (10) conduisant à des cuves de stockage (11) des solutions de traitement.

15 L'axe (8) peut être par ailleurs animé d'un mouvement de rotation sur lui-même par un moteur (12). Lorsque le moteur (12) met en mouvement l'axe (8), celui-ci entraîne dans le même mouvement le mandrin (3) et le bloc ou rouleau (4). Selon les étapes du traitement, il est avantageux de provoquer ou non un mouvement de rotation, la vitesse de celui-ci pouvant par ailleurs varier dans de larges proportions.

20 Le réacteur (1) est muni sur sa paroi de canalisations (13) d'arrivée et/ou évacuation des solutions de traitement.

25 Selon l'invention, on peut choisir d'injecter les solutions, ou certaines d'entre elles, par le mandrin (3) et de renvoyer lesdites solutions vers leurs cuves de stockage respectives (11) par les canalisations (13), ou de procéder dans le sens inverse, c'est à dire en les injectant par les canalisations (13) et en les récupérant, par pompage, à travers le mandrin (3) puis l'axe (8), la pompe (9) et les canalisations (10).

Il est également possible, lors d'une même étape de traitement, d'inverser à une ou plusieurs reprises le sens des injections / récupérations de solutions, afin de favoriser, au sein du bloc ou rouleau à traiter, une diffusion la plus homogène possible, en tout point de la structure, desdites solutions.

30 Selon un mode préférentiel du dispositif selon l'invention, les fluides sont introduits à travers le bloc ou rouleau (4) par le mandrin perforé (3). Les canalisations (13) servent au retour des solutions vers les cuves (11). Durant les phases de traitement par diffusion de solution au travers de la structure à traiter, les canalisations (13) situées sur la partie supérieure du réacteur (1) sont maintenues ouvertes pour
35 permettre une évacuation par trop-plein, alors que les canalisations (13) reliées à la partie inférieure du réacteur sont fermées par vanne ou électrovanne, ceci afin que le réacteur se remplisse en solution et que le bloc ou rouleau (4) soit largement ou totalement immergé.

40 Selon un mode également préférentiel de mise en œuvre du dispositif selon l'invention, il est avantageux, durant les différentes phases de traitement des

structures poreuses par les solutions appropriées, que le bloc ou rouleau soit mis en mouvement de rotation, à vitesse modérée, afin de contribuer à la diffusion optimale du fluide en son sein.

5 Le dispositif selon l'invention est conçu pour une mise en œuvre optimisée du procédé d'activation conductrice par dépôt de polymère conducteur, tel que décrit dans le document 98.03375.

A cet effet, il est spécialement destiné à l'obtention des caractéristiques opératoires suivantes :

- 10 • grande homogénéité de traitement lors de chacune des étapes principales (pré-traitement préparatoire des surfaces, dépôt ou fixation de monomère, polymérisation du monomère par oxydation-dopage), par diffusion des solutions au travers de la totalité de la masse de structure à traiter, au contact de tout point de sa surface développée;
- 15 • élimination efficace des solutions de traitement (et récupération de celles-ci) afin de minimiser les consommations en produits actifs, et de ne pas engorger la structure et risquer de la colmater;
- rinçages efficaces au sein de l'ensemble de la structure poreuse à activer;
- séparation des solutions, que l'on doit éviter de mélanger entre elles;
- 20 • maintien des blocs ou rouleaux afin de limiter ou d'éviter leur déformation lors des étapes du procédé;
- compacité du réacteur, afin de limiter les volumes de solutions de traitement;
- simplicité de fonctionnement, simplicité d'entretien, et possibilité d'automatisation;
- possibilité de séchage de la structure poreuse;
- réalisation compacte de l'ensemble du dispositif, et conception économique;
- 25 • rapidité d'enchaînement des opérations, afin de réaliser un cycle complet de traitement dans le temps le plus court possible, pour des raisons d'économie de procédé à l'échelle industrielle.

30 Pour répondre à ces multiples contraintes, le dispositif selon l'invention apporte des réponses variées et une grande souplesse d'utilisation, ainsi que l'on s'est déjà attaché à le montrer. Des commentaires complémentaires permettent de le démontrer plus amplement.

Il est indispensable, pour une activation conductrice réussie des structures poreuses, que l'intégralité de leur surface développée soit traitée par chacune des solutions.

35 A cet effet, et comme on l'a indiqué plus haut, les solutions sont injectées à travers le bloc ou rouleau, de l'intérieur vers l'extérieur de celui-ci, et/ou inversement selon le sens adopté pour la circulation des fluides. Il est avantageux d'imprimer au bloc ou rouleau, - et ce particulièrement lorsque l'injection est opérée à partir du mandrin -, un mouvement de rotation, par exemple à raison de 60 tours par minute environ, afin que
40 la force centrifuge ainsi exercée vienne renforcer la force d'injection du liquide au

sortir du mandrin, et contribue à une diffusion rapide au sein du bloc ou rouleau. Le même mouvement de rotation, autour d'un axe horizontal, permet d'éviter toute distorsion d'homogénéité de diffusion, qui serait à redouter à travers un bloc ou rouleau immobile, du fait de la force de gravité, dont l'effet serait aggravé par la partie de charge au sein de la structure poreuse.

L'avantage de cette rotation est particulièrement marqué en début de phase d'injection de solution, tant que le réacteur n'est pas entièrement rempli par ladite solution.

Il est important, on l'a dit, d'éliminer efficacement de la structure les solutions de traitement (et de récupérer celles-ci), afin d'une part de minimiser les consommations en produits actifs, afin d'autre part de ne pas engorger la structure et risquer de la colmater.

Lorsqu'une étape de traitement est achevée, il convient de vidanger le réacteur en renvoyant la solution vers sa cuve de stockage.

Dans une mise en œuvre préférentielle du dispositif selon l'invention, la vidange du réacteur est opérée par les canalisations (13) ouvrant sur le fond du réacteur, ou plus précisément par celle de ces canalisations qui relie le fond du réacteur à la cuve de stockage spécifique de la solution qui vient d'être utilisée. Cette vidange peut être effectuée par simple gravitation, ou animée par une pompe, non représentée sur les figures 1 et 2, qui est préférentiellement propre à chaque circuit de vidange et donc à chaque cuve de stockage.

Afin de faciliter une vidange complète du réacteur, donc une bonne récupération des solutions et une minimisation des mélanges entre solutions successives, il est avantageux de réaliser un fond de réacteur qui ne soit pas horizontal, mais incliné ou intérieurement concave, et de positionner les ouvertures de canalisations (13) inférieures sur la ligne des points les plus bas du réacteur. Il est notamment possible et avantageux de réaliser un réacteur en forme de cylindre dont les parois planes soient disposées verticalement. L'axe du réacteur cylindrique est donc horizontal et matérialisé par le mandrin (3), comme représenté en figure 1.

La vidange du réacteur signifie qu'il doit également y avoir élimination de la partie de la solution qui remplit le volume libre situé au sein de la structure poreuse à traiter. On rappellera ici que ces structures peuvent atteindre des niveaux de porosité très élevés pour les mousses réticulées ou certains tissés complexes (environ 98% pour des mousses de qualité dite « 100 ppI » ou 100 pores par inch linéaire, c'est à dire présentant environ 40 pores par centimètre linéaire en surface); de telles mousses présentent un fort pouvoir de rétention des liquides.

Dans le cadre de la présente invention, il est concevable de compresser les structures poreuses, et en particulier les mousses, comme on le fait d'une éponge pour les vider des liquides qu'elles renferment. Le panier (6) et/ou les flasques (7) peuvent être conçus à cet effet (et notamment être articulés), et venir comprimer le

bloc ou rouleau pour essorage, avant de reprendre ensuite leur position normale.

On rencontre cependant des mousses de polyuréthane qui ressortent déformées d'une telle opération. Par ailleurs, une vidange très rapide du réacteur, qui laisse la structure poreuse, et particulièrement une mousse, largement remplie de solution, peut conduire là encore à déformer la structure, si celle-ci ne peut soutenir, sans "s'affaisser", le poids en liquides de son volume libre intérieur.

Pour de telles structures, le dispositif selon l'invention permet de répondre d'une manière satisfaisante à ces contraintes, en procédant à une vidange "lente" du réacteur, effectuée de telle sorte que la structure poreuse n'ait pas à soutenir son volume de liquide, mais que le niveau de liquide baisse de manière quasiment homogène dans le réacteur autour et au sein du bloc ou rouleau de structure poreuse. Lorsque le niveau général du liquide dans le réacteur laisse le bloc ou rouleau totalement émergé, la structure est alors largement vidée de solution en son sein, par effet gravitationnel. Il demeure une quantité limitée de liquide dans la structure, largement retenue par effet de capillarité.

Cette quantité résiduelle peut alors avantageusement être évacuée par centrifugation du bloc ou rouleau, le mandrin étant mis en mouvement par le moteur (12). Il apparaît intéressant, toujours dans le but d'éviter des déformations de la structure, de monter progressivement en vitesse de rotation au fur et à mesure que la solution est éjectée de la structure par centrifugation. Une excellente élimination de la solution résiduelle contenue dans le bloc ou rouleau peut être obtenue en quelques dizaines de secondes ou quelques minutes, selon la densité de la structure, l'épaisseur du bloc ou rouleau et la vitesse de centrifugation.

Pour les structures du type mousse réticulées, plus sensibles, d'une manière générale, au risque de déformation que les tissés et non tissés, on peut avantageusement se limiter à des vitesses de rotation de l'ordre de 200 à 300 tours par minute. Les vitesses peuvent être supérieures à 500 ou 1.000 tours par minute avec des structures plus résistantes, et notamment des feutres.

Les solutions éliminées du bloc ou rouleau par centrifugation sont projetées sur les parois du réacteur et récupérées dans la canalisation de vidange (13) menant à la cuve de stockage correspondante.

Dans une variante du dispositif selon l'invention, il est possible, pour accélérer la récupération par centrifugation sur les parois du réacteur, de disposer celui-ci verticalement, le mandrin (3) étant alors lui-même vertical.

Le réacteur peut être positionné de la sorte de manière permanente, ou uniquement lors des phases de centrifugation. Dans le dernier cas, l'axe du réacteur est alors inclinable entre l'horizontale et la verticale sur un châssis qui lui permet de pivoter. Une telle variante, si elle complique la réalisation du dispositif, peut être jugée intéressante pour réduire la durée du cycle opératoire tout en évitant de créer des risques d'hétérogénéité de traitement : ces risques peuvent apparaître dans le cas

d'un axe en permanence vertical (irrégularité possible de traitement entre les parties supérieure et inférieure du bloc ou rouleau).

Tout comme l'élimination et la récupération des solutions actives de traitement, les rinçages requis doivent pouvoir être effectués dans des conditions optimales.

- 5 La configuration de principe du dispositif selon l'invention permet de réaliser des nettoyages et rinçages, que ce soit à l'eau de ville, avec une eau déminéralisée, ou avec toute solution adaptée aux besoins, par injection et évacuation telles que décrites pour les solutions actives de traitement. Il est notamment possible d'effectuer, avant le cycle opératoire décrit dans le document 98.03375, un rinçage ou même un
10 nettoyage préalable de la structure, lequel peut par exemple permettre d'éliminer, dans les mousses de polyuréthane, des impuretés de fabrication, catalyseurs de polymérisation, graisses de découpe, ..., et d'une manière générale tous produits volatils, liquides ou solides résiduels indésirables.

- 15 Il est également possible, dans le cadre de la présente invention, d'utiliser les voies d'injection et d'évacuation des fluides pour souffler à travers le bloc ou rouleau des gaz ou mélanges gazeux de traitement. Il peut notamment s'agir d'air utilisé pour parachever l'élimination de toute trace liquide au sein de la structure. L'air ou le gaz de soufflage peut être avantageusement porté à une température qui ne nuise ni à la structure de base ni aux traitements effectués et produits déposés, et d'une manière
20 générale de quelques dizaines de degrés centigrades, pour participer au séchage rapide de la structure.

- Sous l'effet des diverses solutions de traitement - en particulier de certaines solutions de dépôt ou fixation de monomères -, et des étapes intermédiaires d'évacuation des fluides, certaines structures poreuses à activer peuvent présenter
25 une tendance naturelle à se déformer. Cela peut être le cas de mousses réticulées de polyuréthane. Le dispositif selon la présente invention permet de résoudre cette possible difficulté : le maintien du bloc ou rouleau revêt alors une grande importance. Le panier (6) et les flasques (7) sont conçus pour assurer cette fonction.

- Dans le cas d'activation conductrice de rouleaux de tissés ou non tissés, on pourra
30 avantageusement adapter le panier pour qu'il enserme intimement, sans pour autant la comprimer, la structure à traiter. Pour le traitement de mousses de polyuréthane, il peut être avantageux de procéder autrement. En effet, l'étape du dépôt de monomère, notamment lorsqu'il s'agit de pyrrole, peut provoquer un ramollissement de la structure et un gonflement de ses mailles. Le bloc ou rouleau se dilate donc à ce
35 stade dans les trois dimensions, et peut subir des déformations irrégulières, que l'on a évoquées plus haut.

- Interdire toute dilatation extérieure du bloc ou rouleau peut être réalisé au moyen des panier et flasques, mais ne constitue pas toujours une solution optimale. Car la déformation, si elle est contenue dans le volume initial, peut se développer cependant
40 à l'intérieur de celui-ci, risquant de provoquer des irrégularités de structure (écarts de

densité et porosité) et un "froissement" des mailles de pores. La mousse peut perdre alors son caractère isotrope, et/ou certains de ses caractéristiques mécaniques.

5 Le dispositif selon l'invention propose, pour la résolution de ce problème, non pas d'interdire, mais d'amortir l'augmentation de volume des blocs ou rouleaux de mousse réticulée susceptibles de gonflement.

10 Cette action est réalisable au sein du réacteur en utilisant un panier (6) dont le diamètre intérieur soit quelque peu supérieur au diamètre extérieur du bloc ou rouleau; l'espace intermédiaire est alors rempli par une structure elle-même poreuse, mais compressible, qui va contenir partiellement et homogénéiser le gonflement du produit traité. Elle doit être poreuse, tout comme le panier est perforé, afin de ne pas accroître sensiblement les pertes de charges subies par les fluides du centre vers les parois du réacteur (et inversement). Elle doit être compressible, et ne pas être sujette à gonflement en cours de traitement comme la structure à activer, afin de pouvoir amortir, donc limiter, la prise de volume du bloc ou rouleau. Le matériau utilisé pour
15 remplir cette fonction de "matelas tampon" peut notamment être une structure alvéolaire réticulée inerte ou quasiment inerte par rapport au processus global du dépôt de polymère conducteur, et ne présentant pas de phénomène de gonflement au cours du cycle opératoire.

20 Les blocs ou rouleaux de certaines des structures poreuses à activer susceptibles de gonflement, peuvent être légèrement marqués sur leur surface extérieure, et notamment lors des phases de centrifugation, par l'aspect de surface interne du panier (perforations, formes de déployé ou de grilles, ...). La présence d'un "matelas tampon" souple permet avantageusement d'éviter ce risque.

25 De la même manière, des "matelas tampons" peuvent être mis en œuvre entre le bloc ou rouleau et les flasques (7).

Le dispositif selon l'invention est destiné à la mise en application industrielle de procédés de dépôt chimique de polymères, et notamment de polymères conducteurs tels que le polypyrrole, selon le procédé décrit par le document 98.03375.

30 Ce type de cycle opératoire fait appel à des solutions actives de traitement contenant des réactifs dont il convient, pour des raisons évidentes d'économie de procédé, de limiter les quantités utilisées aux minima requis.

35 Pour répondre à cet objectif, le dispositif selon l'invention comprend un réacteur dont la forme et les dimensions sont préférentiellement adaptées aux blocs et rouleaux à traiter, de manière à ce que le volume interne dudit réacteur ne soit que faiblement supérieur au volume défini par le panier (6) et les flasques (7). Ainsi, il est le plus souvent avantageux que le réacteur soit de forme sensiblement cylindrique, et d'un diamètre intérieur supérieur d'environ 4 à 10 centimètres au diamètre extérieur du panier (6).

40 Le dispositif selon l'invention peut être réalisé dans des dimensions variées, allant du pilot de laboratoire à l'équipement industriel de grande capacité. Il peut donc,

selon les variantes de réalisation, être piloté manuellement ou voir son cycle opératoire conduit de manière partiellement ou totalement automatisée.

5 Pour tous les types d'utilisation, et particulièrement pour une production de masse, il est conçu pour apporter une grande simplicité tant en fonctionnement qu'en entretien.

10 Ainsi, les matériaux constitutifs du réacteurs sont préférentiellement choisis de manière à ne pas réagir au contact des solutions de traitement. Il convient donc que ces matériaux ne soient pas sensibles à l'étape initiale de pré-traitement oxydant de la structure, ne donnent pas ou peu prise au dépôt du monomère, et résistent enfin à la solution oxydante de polymérisation du monomère.

15 A titre d'exemples non limitatifs de l'invention, on peut ainsi mentionner d'une part l'utilisation des alliages "Uranus B6" et "Hastalloy", qui présentent une bonne résistance à l'agressivité de la solution d'oxydation du monomère, d'autre part celle notamment du polyéthylène haute densité, du PVDF et du PTFE qui sont peu sensibles, au cours du pré-traitement oxydant à la fixation de bioxyde de manganèse, et par suite au dépôt de monomère. On évite ainsi des usures prématurées de l'équipement, des gaspillages de matières actives, et des opérations pénalisantes de nettoyage.

20 Sans sortir du cadre de la présente invention, le dispositif peut comporter, à titre d'annexes au réacteur, des cuves de stockage (10) des solutions de traitement, éventuellement équipées d'agitateurs (14), de régulateurs thermiques, d'évents (15), ainsi que de tous équipements permettant de doser et/ou de réajuster, en continu ou de manière intermittente, les concentrations des solutions.

25 Toujours sans sortir du cadre de l'invention, il est possible, pour une même installation de traitement, de mettre en œuvre non pas un réacteur unique dans lequel sont effectuées toutes les étapes du traitement d'activation, mais plusieurs réacteurs spécialisés par étape de traitement ou pour certaines d'entre elles.

Cette disposition, dont une représentation non limitative de l'invention est proposée en figure 3, peut notamment permettre :

- 30
- de limiter, pour chaque réacteur et ses composants, les contraintes de nature de matériaux constitutifs, à celles propres à la seule étape concernée;
 - d'accroître la productivité de l'équipement, chaque réacteur n'étant
- 35
- immobilisé par un même bloc ou rouleau que pendant la durée d'une étape et non durant l'ensemble du cycle; il est ainsi possible de traiter simultanément plusieurs blocs et/ou rouleaux, chacun se situant à un moment donné à un stade différent du cycle complet.

Un tel ensemble peut être automatisé au moyen d'un mécanisme de transfert (16) des blocs ou rouleaux, placé entre les réacteurs, comme représenté en figure 3, ou

pouvant assurer le transfert des blocs ou rouleaux d'un réacteur à l'autre, ces derniers étant placés en ligne.

5 En figure 3, on a représenté un type particulier de porte ou capot (2) de conception avantageuse pour une manipulation robotisée des blocs ou rouleaux : il s'agit de capots rotatifs ouvrant sur la partie supérieure des réacteurs, et pouvant intégrer par ailleurs des pièces d'accrochage (17) du mandrin porteur du bloc ou rouleau.

A titre d'illustration non limitative de réalisation selon l'invention, on décrira ci-après des caractéristiques de fonctionnement obtenues avec un équipement de traitement semi-industriel.

10 Ledit équipement correspond au type de montage représenté en figures 1 et 2.

Le réacteur, construit en "Uranus B6", offre une longueur interne de 1200 mm pour un diamètre interne de 700 mm. Le diamètre externe du panier (6) est de 620 mm, son épaisseur étant de 5 mm.

15 Le bloc ou rouleau à traiter est un cylindre de longueur 1000 mm et de diamètre extérieur 500 mm.

Des essais ont été pratiqués tant sur des blocs que sur des rouleaux de mousses de polyuréthane de type "ppI 100" (environ 40 pores par centimètre linéaire).

L'activation conductrice a été pratiquée par dépôt de polypyrrole.

Le cycle opératoire a été conduit de la manière suivante :

20	<u>Étapes :</u>	<u>Durée :</u>
	1.- Chargement de la structure à traiter	05 minutes
	2.- Pré-traitement oxydant	13 minutes
	3.- Vidange et centrifugation	05 minutes
	4.- Rinçage et centrifugation	08 minutes
25	5.- Dépôt / fixation du monomère	08 minutes
	6.- Vidange et centrifugation	05 minutes
	7.- Polymérisation par oxydation-dopage	15 minutes
	8.- Vidange et centrifugation	10 minutes
	9.- Rinçage et centrifugation	08 minutes
30	10.- Séchage	05 minutes
	11.- Déchargement et nettoyage	10 minutes
	Soit un cycle complet de :	<u>92 minutes</u>

35 Le pré-traitement oxydant a été conduit au moyen d'une solution aqueuse de permanganate de potassium, la précipitation du monomère dans une solution de pyrrole en mélange eau-potasse, l'oxydation-dopage par la mise en jeu d'une solution

aqueuse de chlorure ferrique et d'acide fluoroborique.

5 Les rouleaux traités consistaient en un bobinage d'une bande d'épaisseur 1,7 mm, et de longueur 100 mètres. Ils représentaient donc une surface apparente de structure à activer de 100 mètres-carrés. Après activation, la bande a pu être dévidée sans difficulté, c'est à dire sans problème d'adhérence significative entre les surfaces accolées de la bande en rouleau. Le polymère conducteur déposé, le polypyrrole, avaient conféré en tout point de la bande une conductivité électrique inférieure à 30 Ohms-carré.

10 Les blocs traités ont été pelés en bandes d'épaisseur finale 1,7 mm, dont la conductivité électrique en tout point était également inférieure à 30 Ohms-carré.

L'activation directement effectuée sur des blocs de mousses conduit bien évidemment à pratiquer le pelage en bandes, ou toute autre forme de découpe, après activation conductrice. Ceci permet d'opérer une découpe de précision, à l'épaisseur voulue.

15 Dans le cas des rouleaux comme dans celui des blocs, le traitement d'activation conductrice au sein des structures poreuses, a été obtenu à travers toute l'épaisseur de celles-ci, en surface de chacune de leurs mailles, par un dépôt continu de polymère conducteur appliqué sur l'ensemble de leur surface développée, sans colmater leur porosité.

20 Des résultats similaires ont également été obtenus au travers de rouleaux de tissés et non tissés divers, ceux-ci étant activés par dépôt continu de polymère conducteur en surface de chacun de leurs fils ou fibres, sans colmatage de leur porosité.

25 Des dispositifs selon l'invention peuvent être réalisés dans des dimensions supérieures, ou inférieures, à celles indiquées ci-dessus. Il est par exemple possible de réaliser des réacteurs permettant de traiter des blocs ou rouleaux de 2 mètres de longueur et un mètre de diamètre.

Naturellement, et comme il résulte d'ailleurs largement de ce qui précède, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers qui ont été décrits à titre d'exemples.

30 L'invention ne se limite pas aux exemples qui ont été donnés, mais en embrasse toutes les variantes.

REVENDEICATIONS

1. Dispositif chimique de dépôt de polymère conducteur sur des structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, permettant de conférer aux dites structures une conductivité électrique, caractérisé en ce qu'il comprend un ou plusieurs réacteurs où sont effectuées les diverses étapes du traitement d'activation conductrice au sein desdites structures, dans toute l'épaisseur de celles-ci, en surface de chacune de leurs fibres ou mailles, sans colmater leur porosité, pour leur conférer une conductivité électrique continue sur l'ensemble de leur surface développée, et qu'il permet de traiter des structures pouvant se présenter en épaisseurs et formes variées, notamment sous forme de blocs ou rouleaux (cylindres formés par une bande enroulée), à travers leur volume - sans opération de déroulement -, les diverses solutions de traitement étant conduites à travers lesdits blocs ou rouleaux.
2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il permet la réalisation d s étapes suivantes de traitement d'activation conductrice des blocs ou rouleaux :
 - éventuels nettoyage et/ou rinçage de la structure de base,
 - éventuels égouttage, essorage, centrifugation et/ou séchage,
 - pré-traitement de préparation de surface,
 - éventuels rinçage, égouttage, essorage, centrifugation et/ou séchage,
 - dépôt d'un monomère,
 - éventuels rinçage, égouttage, essorage, centrifugation et/ou séchage,
 - oxydation du monomère, conduisant à sa polymérisation en un polymère électriquement conducteur, et au dopage de celui-ci,
 - éventuels rinçage, égouttage, essorage, centrifugation et/ou séchage,
 ces diverses étapes étant réalisées les unes après les autres à travers le volume entier de la structure à traiter, les divers fluides de traitement étant conduits à travers lesdits blocs ou rouleaux.
3. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un réacteur, équipé d'un mandrin creux, perforé et rotatif, sur lequel est emmanché le bloc ou rouleau de structure poreuse à traiter, ce mandrin servant à injecter au sein du bloc ou rouleau et/ou à aspirer à partir de celui-ci les solutions de traitement utilisées, et/ou à mettre le bloc ou rouleau en mouvement de rotation sur lui-même, afin d'homogénéiser la diffusion des fluides en son sein et/ou de chasser ces fluides par centrifugation.
4. Dispositif selon les revendications 1 et 3, caractérisé en ce que des flasques et un panier perforé fixés au mandrin contribuent au maintien du bloc ou rouleau autour de ce mandrin.
5. Dispositif selon les revendications 1, 3 et 4, caractérisé en ce qu'un matériau poreux est disposé entre le bloc ou rouleau de structure à traiter d'une part, et le panier et/ou les flasques d'autre part.

6. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte des cuves de stockage des solutions utilisées pour le traitement, cuves reliées au réacteur par des canalisations permettant d'assurer le transfert de chaque solution vers le réacteur et son retour vers sa cuve spécifique.
- 5 7. Dispositif selon les revendications 1 et 6, caractérisé en ce que les cuves de stockage, ou certaines d'entre elles, sont équipées de systèmes d'agitation, et/ou de régulation de température, et/ou de dosage et/ou maintien continu ou non des concentrations en composés des solutions.
- 10 8. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que les circuits d'amenée et d'évacuation des fluides peuvent être utilisés pour le passage forcé de gaz ou mélanges gazeux de traitement, et notamment pour le passage d'air.
- 15 9. Dispositif selon les revendications 1 et 8, caractérisé en ce que les gaz ou mélanges gazeux utilisés peuvent être portés à des températures compatibles avec les structures de base, les traitements effectués et les produits déposés, notamment à des fins de séchage.
10. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le panier et/ou les flasques peuvent être utilisés pour compresser le bloc ou rouleau de structure à traiter à des fins d'essorage.

REVENDEICATIONS

1. Dispositif chimique de dépôt de polymère conducteur sur des structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, permettant de conférer aux dites structures une conductivité électrique, caractérisé en ce qu'il comprend un ou plusieurs réacteurs où sont effectuées les diverses étapes du traitement d'activation conductrice au sein desdites structures, dans toute l'épaisseur de celles-ci, en surface de chacune de leurs fibres ou mailles, sans colmater leur porosité, pour leur conférer une conductivité électrique continue sur l'ensemble de leur surface développée, et qu'il permet de traiter des structures pouvant se présenter en épaisseurs et formes variées, notamment sous forme de blocs ou rouleaux (cylindres formés par une bande enroulée), à travers leur volume - sans opération de déroulement -, les diverses solutions de traitement étant conduites à traverser lesdits blocs ou rouleaux.
2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens permettant la réalisation des étapes suivantes de traitement d'activation conductrice des blocs ou rouleaux :
- éventuels nettoyage et/ou rinçage de la structure de base,
 - éventuels égouttage, essorage, centrifugation et/ou séchage,
 - pré-traitement de préparation de surface,
 - éventuels rinçage, égouttage, essorage, centrifugation et/ou séchage,
 - dépôt d'un monomère,
 - éventuels rinçage, égouttage, essorage, centrifugation et/ou séchage,
 - oxydation du monomère, conduisant à sa polymérisation en un polymère électriquement conducteur, et au dopage de celui-ci,
 - éventuels rinçage, égouttage, essorage, centrifugation et/ou séchage,
- ces diverses étapes étant réalisées les unes après les autres à travers le volume entier de la structure à traiter, les divers fluides de traitement étant conduits à traverser lesdits blocs ou rouleaux.
3. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un réacteur, équipé d'un mandrin creux, perforé et rotatif, sur lequel est emmanché le bloc ou rouleau de structure poreuse à traiter, ce mandrin servant à injecter au sein du bloc ou rouleau et/ou à aspirer à partir de celui-ci les solutions de traitement utilisées, et/ou à mettre le bloc ou rouleau en mouvement de rotation sur lui-même, afin d'homogénéiser la diffusion des fluides en son sein et/ou de chasser ces fluides par centrifugation.
4. Dispositif selon les revendications 1 et 3, caractérisé en ce que des flasques et un panier perforé fixés au mandrin contribuent au maintien du bloc ou rouleau autour de ce mandrin.

5. Dispositif selon les revendications 1, 3 et 4, caractérisé en ce qu'un matériau poreux est disposé entre le bloc ou rouleau de structure à traiter d'une part, et le panier et/ou les flasques d'autre part.
- 5 6. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte des cuves de stockage des solutions utilisées pour le traitement, cuves reliées au réacteur par des canalisations permettant d'assurer le transfert de chaque solution vers le réacteur et son retour vers sa cuve spécifique.
- 10 7. Dispositif selon les revendications 1 et 6, caractérisé en ce que les cuves de stockage, ou certaines d'entre elles, sont équipées de systèmes d'agitation, et/ou de régulation de température, et/ou de dosage et/ou maintien continu ou non des concentrations en composés des solutions.
8. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que les circuits d'amenée et d'évacuation des fluides peuvent être utilisés pour le passage forcé de gaz ou mélanges gazeux de traitement, et notamment pour le passage d'air.
- 15 9. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le panier et/ou les flasques peuvent être utilisés pour compresser le bloc ou rouleau de structure à traiter à des fins d'essorage.

FIG. 1

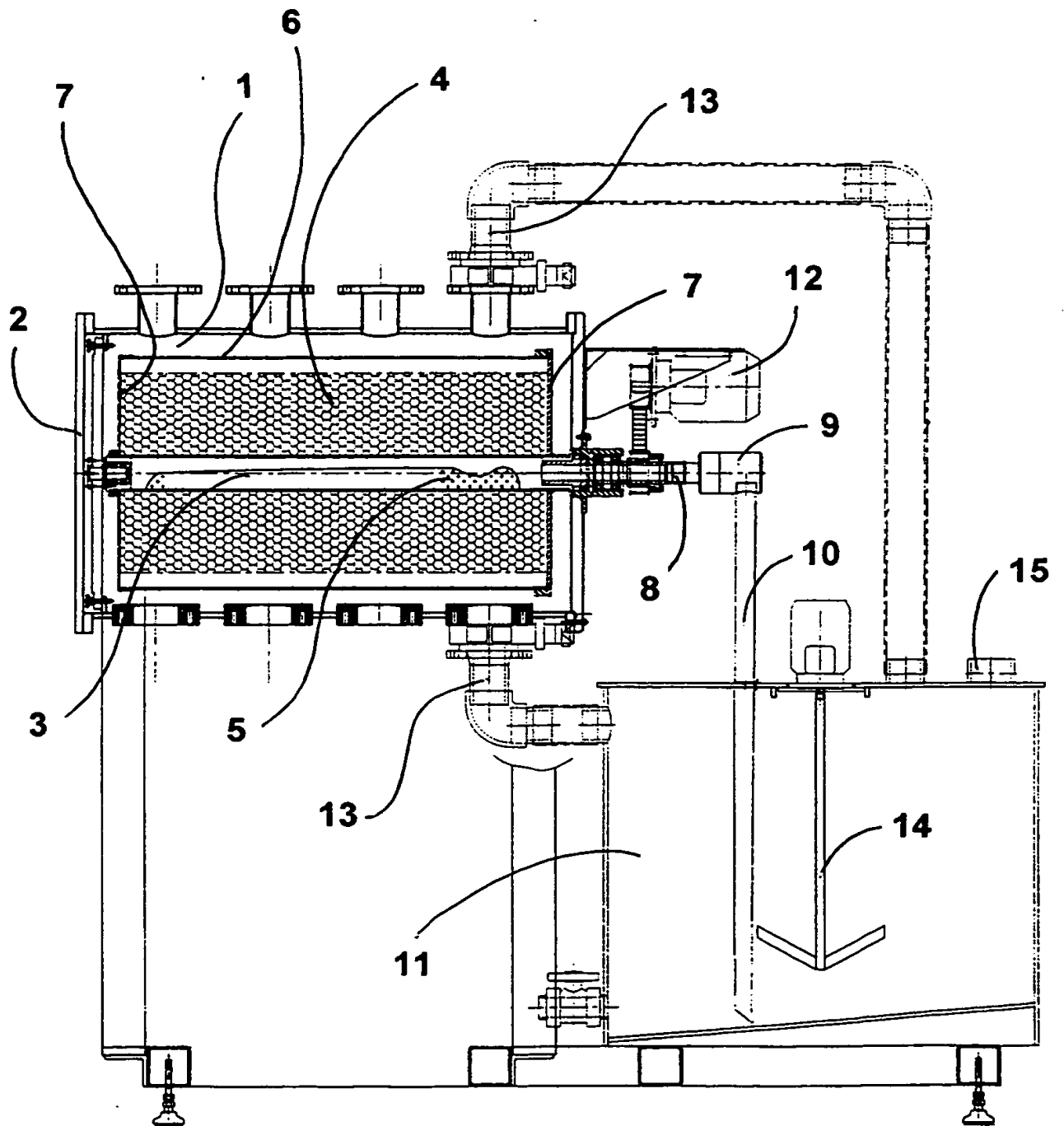


FIG. 2

